

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 087 489
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82101579.9

(51) Int. Cl.³: **C 04 B 35/54**
B 01 J 19/08, C 01 B 31/04

(22) Anmeldetag: 02.03.82

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.83 Patentblatt 83/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

(71) Anmelder: **SIGRI ELEKTROGRAPHIT GMBH**
Werner von Siemens-Strasse 18
D-8901 Maitingen(DE)

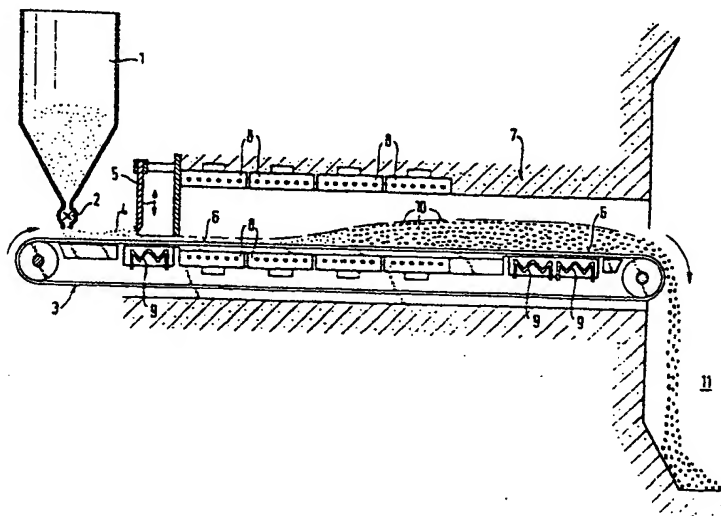
(72) Erfinder: **Hirschvogel, Alfred**
Falkenstrasse 16
D-8901 Langweid(DE)

(72) Erfinder: **Zimmermann, Helmut**
Feldstrasse 23
D-8906 Gersthofen(DE)

(54) Verfahren zum Herstellen expandierter Graphitpartikel.

(57) Verfahren zur Herstellung von expandierten Graphitpartikeln mit einem hohen Expansionsgrad, bei welchem partikelförmige Graphiteinlagerungsverbindungen einem Strahlungs-

feld mit einer Flußdichte von wenigstens 500 kW/m² ausgesetzt werden.



Verfahren zum Herstellen expandierter Graphitpartikel

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen expandierter Graphitpartikel, bei welchem Graphiteinlagerungsverbindungen durch die Einwirkung von Wärmeenergie zersetzt werden.

10 Durch die DE-C- 66 804 ist die Herstellung geblähter, eine wurmförmige Strukturierung aufweisender Graphitpartikel durch die thermische Zersetzung einer Graphiteinlagerungsverbindung bekannt, die man durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure oder eines Gemischs aus Salpetersäure und Schwefelsäure auf Naturgraphitpartikel

15 erhält. Die geblähten - im folgenden als expandierter Graphit bezeichneten - Partikel sind außerordentlich bildsam und lassen sich ohne Zuhilfenahme eines besonderen Binders leicht zu flexiblen Gebilden formen, z.B. zu Folien walzen. Formbarkeit der Graphitpartikel und Festigkeit und Flexibilität der aus den Partikeln hergestellten

20 Gebilde werden wesentlich durch den Grad der Expansion bestimmt, worunter die Ausdehnung der Partikel in Richtung der c-Achse des Graphitkristalls zu verstehen ist. Nach der Lehre der DE-C- 1 253 130 sollte der Expansionsgrad wenigstens 80, vorzugsweise wenigstens 200 betragen, damit ohne Binderzusatz durch Zusammenpressen geblähter Partikel hergestellte Formlinge eine ausreichende Festigkeit erhalten. Die Expansion der Graphitpartikel ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß sich beim Erhitzen ausdehnende gasförmige Zersetzungsprodukte der

30 Einlagerungsverbindungen die Schichtpakete des Graphit-

kristalls auseinanderdrücken. Diese Wirkung endet mit dem Ausbruch des zunächst in den einzelnen Körnern eingeschlossenen Gases und der Expansionsgrad ist der während der Aufheizphase austretenden Gasmenge etwa umgekehrt proportional (M.B. Dowell, 12. Conf. on Carbon, 28. Juli bis 1. August 1975, Pittsburgh, Pennsylvania, S. 31). Zur Herstellung von Graphitpartikeln mit einem hohen Expansionsgrad, die sich durch ihre gute Verarbeitbarkeit auszeichnen, muß entsprechend in der Aufheizphase die Größe der ausfließenden Gasmenge beschränkt werden, beispielsweise durch Erzeugung einer Gasmenge innerhalb des Kristalls, die sehr viel größer ist als das durch Kanäle, Poren und dergl. abfließende Gas. Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Gasverluste während der thermischen Zersetzung der Einlagerungsverbindung zu vermindern und expandierte Graphitpartikel mit einem großen Expansionsgrad herzustellen.

Die Aufgabe wird mit einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß partikelförmige Einlagerungsverbindungen in Schichten mit einer Dicke von höchstens 10 mm ausgebreitet und einer Strahlung ausgesetzt werden, deren Flußdichte wenigstens 500 kW/m^2 beträgt. Zur Erzeugung der hohen Strahlungsflußdichte eignen sich besonders Strahler aus der Gruppe Infrarotstrahler, Mikrowellen-Strahler und Laser.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung expandierter Graphitpartikel nach der Erfindung eignen sich die bekannten Graphiteinlagerungsverbindungen, die durch Einwirkung eines oder mehrerer Oxidationsmittel allein oder im Gemisch mit anderen chemischen Verbindungen vor allem auf Naturgraphit- und Pyrographitpartikel gebildet werden. Als Oxidationsmittel sind beispielsweise geeignet Salpetersäure, Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, Kalium-

dichromat, Chromsäure, Wasserstoffperoxid und Gemische dieser Mittel mit beispielsweise Schwefelsäure. Andere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Graphit-
einlagerungsverbindungen entstehen durch Einwirkung von
5 Halogenen auf Graphitpartikel, besonders von Brom, oder Halogeniden, wie z.B. Eisenchlorid oder Aluminiumchlorid. Die Herstellungsbedingungen sind beispielsweise in der US-A- 3 494 382 ausführlich beschrieben, auf die hier verwiesen wird.

10

Expandierte Graphitpartikel werden nach den bekannten Verfahren durch Erhitzen der Einlagerungsverbindungen hergestellt, wobei die Temperaturen im allgemeinen etwa 600 bis 1000°C und die Erhitzungszeit einige Sekunden
15 betragen. Unter diesen Bedingungen diffundieren nach den dieser Erfindung zugrundeliegenden Erkenntnissen größere Anteile der bei der Wärmebehandlung gebildeten flüchtigen Verbindungen aus dem Kristallgitter und tragen nicht oder nur zu einem Teil zum Aufbau eines hohen Binnendrucks bei.

20

Sehr große, für die weitere Verarbeitung der expandierten Graphitpartikel vorteilhafte Expansionsgrade werden überhaupt nicht oder höchstens zufällig erreicht. Da bei den bekannten Verfahren die Graphiteinlagerungsverbindungen in der Regel durch eine Heizzone bewegt werden, beispielsweise mit Hilfe eines Trägergases, entstehen zudem wegen
25 der unterschiedlichen Verweilzeit der Partikel in der Heizzone, zusätzliche Einbußen der Produktqualität. Das Produkt enthält neben Partikeln mit großem Expansionsgrad einen mehr oder weniger großen Anteil an Partikeln die nur
30 geringfügig expandiert sind.

35

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß die genannten Mängel durch Erhitzen der partikelförmigen Einlagerungsverbindungen in einem homogenen Temperaturfeld in einer wesentlich kürzeren Zeitspanne behoben werden können. Unter diesen Bedingungen ist die Bildungsge-

- 5 schwindigkeit flüchtiger Verbindungen wesentlich größer als die den Verlustanteil bestimmende Diffusionsgeschwindigkeit, so daß sich ein hoher eine große Expansion der Partikel bewirkender Binnendruck aufbaut. Große Aufheizgeschwindigkeiten werden nach der Erfindung durch große Energieflußdichten während der Aufheizperiode erreicht. Die tatsächliche Erhitzungszeit der Einlagerungsverbindung beträgt einige Millisekunden.
- 10 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen und einer Zeichnung erläutert. In der Zeichnung ist 1 ein Vorratsbehälter zur Aufnahme der partikelförmigen Graphiteinlagerungsverbindung, die über die Zellenradschleuse 2 auf ein Transportband 3 aufgegeben wird, dessen Geschwindigkeit in bekannter Weise, beispielsweise durch Drehzahländerung des Antriebsmotors geregelt werden kann. Die Höhe der aufgeschütteten Schicht 4, die maximal 10 mm beträgt, wird durch den Schieber 5 begrenzt. Der Obergurt 6 des Transportbands 3 ist über den größten Teil seiner Erstreckung von einem Mantel 7 umschlossen, in den Gruppen von Strahlern 8 und in Bewegungsrichtung vor und hinter den Strahlern Kühlelemente 9 zur Kühlung des Obergurts eingelassen sind. Die expandierten Graphitpartikel 10 werden in einen Bunker 11 gefördert, der zeichnerisch nicht ausgeführt ist.
- 25

Beispiel 1

- Eine etwa 1 mm dicke Schicht aus einer Graphiteinlagerungsverbindung wurde auf einem Transportband aufgeschüttet, wobei das Flächengewicht etwa 100 g/m^2 betrug, und mit einer Geschwindigkeit von ca. $0,5 \text{ m/s}$ durch eine aus ober- und unterhalb des Obergurts angeordnete, durch Infrarotstrahler gebildete Strahlungszone bewegt. Die Strahlungsflußdichte betrug 800 kW/m^2 , die Verweilzeit in der Strahlungszone $0,4 \text{ s}$. Der durch Zersetzung der
- 30
- 35

Einlagerungsverbindung gebildete expandierte Graphit hatte einen Expansionsgrad von 500 und eine Schüttdichte von ca. 1,2 g/l. Der spezifische Energieaufwand betrug etwa 0,8 kWh/kg.

5

Beispiel 2

Eine 4 mm dicke Schicht aus einer Graphiteinlagerungsverbindung wurde auf einem aus Keramikfasern bestehenden Transportband ausgelegt und durch eine aus Mikrowellenstrahlern gebildete Strahlungszone bewegt. Die Strahlungsflußdichte betrug 500 kW/m^2 , die Geschwindigkeit des Transportbandes etwa 0,02 m/s. Der gebildete expandierte Graphit hatte einen Expansionsgrad von 400 und eine Schüttdichte von ca. 1,5 g/l. Der spezifische Energiebedarf war 2,1 kWh/kg.

15

Beispiel 3

Eine Schicht aus einer Graphiteinlagerungsverbindung mit einem Flächengewicht von ca. 20 g/m^2 wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,1 m/s durch eine Heizzone mit einem Kohlendioxid-Laser mit einer Leistung von 2 kW bewegt. Der Laserstrahl wird über ein Spiegelsystem zeilenförmig über die Schicht geführt, wobei die Strahlungsflußdichte ca. 6000 kW/m^2 beträgt. Der Expansionsgrad war größer als 500, der spezifische Energieaufwand ca. 8,3 kWh/kg.

20

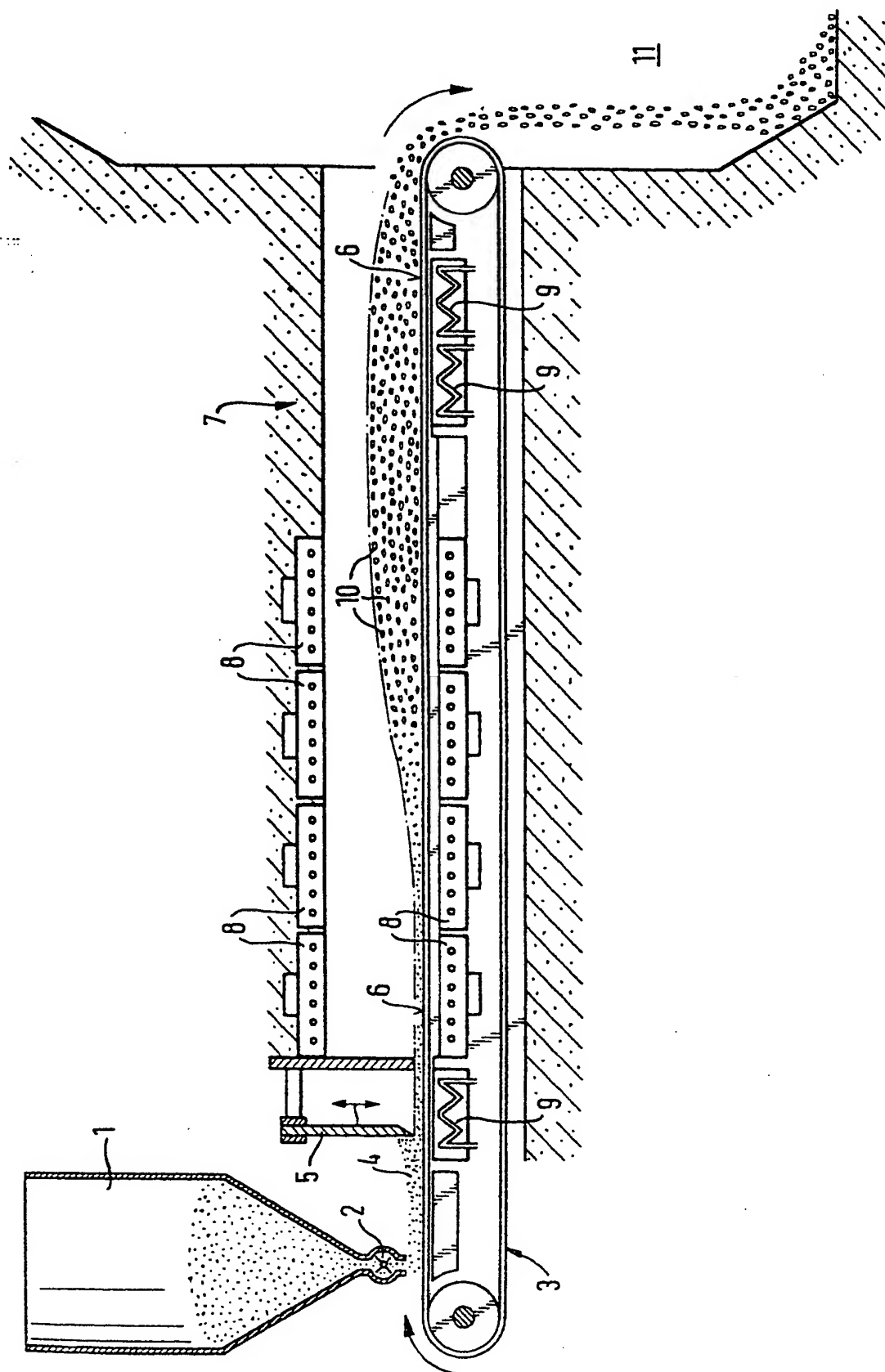
25

Die nach den Beispielen hergestellten expandierten Graphitpartikel weisen eine hohe Bildsamkeit auf und lassen sich ohne Verwendung eines Binders, beispielsweise durch Walzwerke, zu flexiblen Folien großer Festigkeit formen.

30

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen expandierter Graphitpartikel,
bei welchem Graphiteinlagerungsverbindungen durch die
5 Einwirkung von Wärmeenergie zersetzt werden,
dadurch gekennzeichnet,
daß die in Schichten mit einer Dicke von höchstens
10 mm ausgebreiteten partikelförmigen Graphitein-
lagerungsverbindungen einer Strahlung ausgesetzt
10 werden, deren Flußdichte wenigstens 500 kW/m^2 beträgt.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß zur Erzeugung der Strahlung ein Strahler aus der
Gruppe Infrarotstrahler, Mikrowellenstrahler, Laser
verwendet wird.





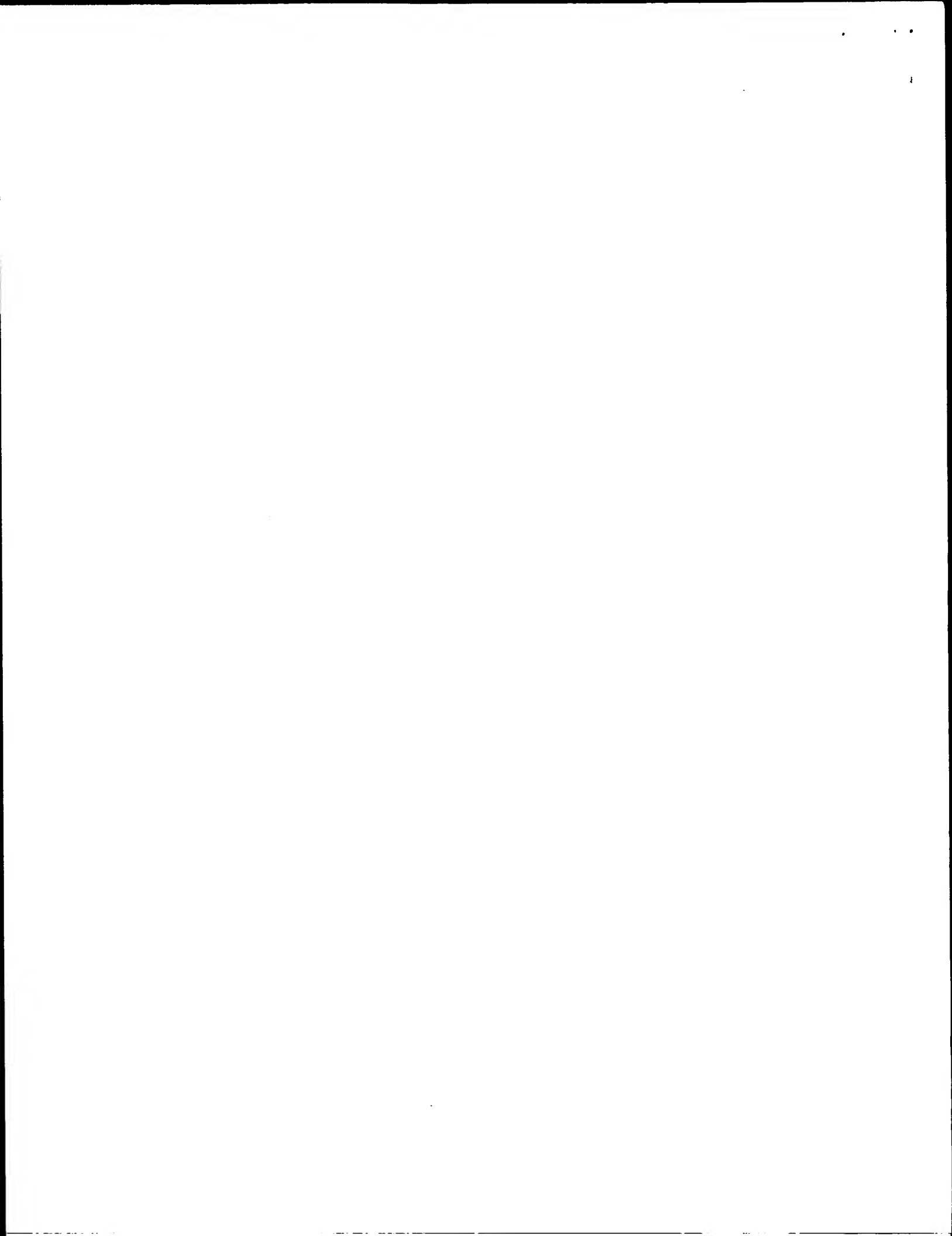
Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0087489

EP 82 10 1579.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D,A	<p><u>DE - C - 1 253 130</u> (UNION CARBIDE CORP.)</p> <p>* Spalte 2 *</p>		C 04 B 35/54 B 01 J 19/08 C 01 B 31/04
A	<p><u>US - A - 3 885 007</u> (L.C. OLSEN et al.)</p> <p>* Ansprüche 2 bis 4 ; Spalte 3,, Zeilen 45 bis 65 *</p>		
A	<p><u>GB - A - 1 193 227</u> (DOW CHEMICAL CO.)</p> <p>* Ansprüche 2, 4, 5 *</p>		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	<p>Chemical Abstracts Band. 86, Nr. 18, 2. Mai 1977 Columbus, Ohio, USA. M.A. COVINGTON et al. : "Free-Jet Expansion from Laser-Vaporized Planar Surfaces" Seite 287, Spalte 1, Abstract Nr. 125885z & AIAA Pap. Band 22, 1976</p>		B 01 J 19/08 C 01 B 31/04 C 04 B 35/54 F 27 B 21/00 F 27 D 11/12
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p>
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			& Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	18-10-1982	J. STROUD	



En 2000/8 US

EP 0 087 489

(54) Method for the production of expanded graphite particles

(57) Method for the production of expanded graphite particles having a high degree of expansion, in which particulate graphite intercalation compounds are subjected to a radiation field with a flux density of at least 500 kW/m^2 .

The invention concerns a method for the production of expanded graphite particles, in which graphite intercalation compounds are decomposed by the effect of thermal energy.

The production of expanded graphite particles having a worm-shaped structure by the thermal decomposition of a graphite intercalation compound, which is obtained through the effect of concentrated sulfuric acid or a mixture of nitric acid and sulfuric acid on natural graphite particles, is known from DE-C-66 804. The expanded -- referred to in the following as expanded graphite -- particles are extraordinarily ductile and can easily be shaped into flexible forms without the aid of a separate binder, e.g. rolled into films. The moldability of the graphite particles and the strength and flexibility of the forms produced from the particles are essentially determined by the degree of expansion, which should be understood to mean the expansion of the particles in the direction of the c-axis of the graphite crystal. According to the teaching of DE-C-1 253 130, the degree of expansion should be at least 80, preferably at least 200, in order that the preforms produced by compressing expanded particles without the addition of binder have sufficient strength. The expansion of the graphite particles can obviously be attributed to the gaseous decomposition products of the intercalation compounds, which expand upon heating, pushing apart the laminar structure of the graphite crystal. This effect ends with the eruption of the gases, which are first enclosed in the individual grains, and the degree of expansion is approximately inversely proportional to the amount of gas released during the heating phase (M. B. Dowell, 12th Conference on Carbon, July 28 to August 1, 1975, Pittsburgh, Pennsylvania, p. 31). To produce graphite particles with a high degree of expansion, which are

characterized by their good processability, the quantity of gas flowing out in the heating phase must be appropriately restricted, for example by generating a quantity of gas within the crystal which is much larger than the quantity of gas flowing out through channels, pores, and similar means. The invention is therefore based on the object of reducing the gas losses during the thermal decomposition of the intercalation compound and producing expanded graphite particles with a large degree of expansion.

Page 3, paragraph 2, Lines 11 - 15

Expanded graphite particles are produced according to the known methods by heating of the intercalation compounds, with the temperature generally being approximately 600 to 1000 °C and the heating time being a few seconds.

Example 1

An approximately 1 mm thick layer of a graphite intercalation compound was deposited on a conveyor belt, with the mass per unit area approximately 100 g/m^2 , and was moved with a speed of approximately 0.5 m/s through a radiation zone formed by infrared radiators located above and below the upper belt. The radiation flux density was 800 kW/m^2 and the dwell time in the radiation zone was 0.4 s . The expanded graphite formed by decomposition of the intercalation compound had a degree of expansion of 500 and a bulk density of approximately 1.2 g/l . The specific expenditure of energy was approximately 0.8 kWh/kg .

DOCKET NO: SGL 0018
SERIAL NO: _____
APPLICANT: Oswin Ötinger et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.
P.O. BOX 2480
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022
TEL. (954) 925-1100